

PAT-NO: JP362204908A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 62204908 A  
TITLE: MANUFACTURE OF MOLDING OF  
UNSATURATED POLYESTER RESIN  
HAVING MARBLE PATTERN  
PUBN-DATE: September 9, 1987

INVENTOR-INFORMATION:

NAME  
TSURU, HIDEHARU  
KAMIMURA, OSAMU

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SHOWA HIGHPOLYMER CO LTD	N/A

APPL-NO: JP61047366  
APPL-DATE: March 6, 1986

INT-CL (IPC): B29C039/12, B29C039/10  
US-CL-CURRENT: 264/78, 264/241

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain marble pattern with distinct pattern having three-dimensional feeling but having no blocking by a method wherein colored fibers are mixed with and dispersed into unsaturated polyester resin composite having different color tones and it is molded in a mold.

CONSTITUTION: Colored fibers are made by a method wherein coloring pigment is wetted in organic solvent, thereafter, the fibrous material is dipped into

coloring solution obtained by mixing it with a solution of thermoplastic polymer, prepared separately, dissolved in liquid crosslinking agent, to impregnate the coloring solution, then, the fibrous material is taken out and low-temperature drying process is applied thereon. The colored fibers are mixed with and dispersed into unsaturated polyester resin composite having a color tone different from that of the colored fibers and the obtained molding material is loaded into a mold, whereby a desired molded from having marble pattern may be obtained. In this case, the colored fibers are prevented from blocking with each other by the effective effect of the thermoplastic polymer contained in the coloring solution spread over the periphery thereof while the blotting of the marble pattern of the molding may also be prevented and thereby the pattern may be embossed distinctly.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑤ 公開特許公報(A) 昭62-204908

⑥ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑦ 公開 昭和62年(1987)9月9日  
 B 29 C 39/12 7722-4F  
 B 29 C 39/10 7722-4F  
 B 29 K 67/00  
 105:16  
 105:24

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑧ 発明の名称 大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法

⑨ 特 願 昭61-47366

⑩ 出 願 昭61(1986)3月6日

⑪ 発 明 者 鶴 英 晴 龍野市龍野町日山16  
 ⑫ 発 明 者 上 村 修 龍野市龍野町日山16  
 ⑬ 出 願 人 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地  
 ⑭ 代 理 人 弁理士 菊地 精一

明 細 書

1. 発明の名称

大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法

2. 特許請求の範囲

1) (A) 有機溶剤にて溶解状態にされた着色顔料と、熱可塑性ポリマーを液状架橋剤に溶解した溶媒とを、混合して得られる着色溶液に、繊維状物を含浸、取出し、乾燥して得られる着色繊維を、

(B) 該着色繊維とは色調の異なる不飽和ポリエステル樹脂組成物に、

(C) 混合分散させて得られる成形材料を金型内にて成形することと特徴とする大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法。

2) 前記不飽和ポリエステル樹脂組成物が、増粘剤を含まない、不飽和ポリエステル、液状架橋剤、熱可塑性ポリマー、ガラス繊維及び充塞剤からなることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、お盆、落石等の食器、時計台、置物等の装飾品、カウンター、壁材、調剤等のインテリア用品として有用な、大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法に関する。

(従来の技術)

不飽和ポリエステル樹脂に光硬化剤、硬化剤、内部型剤、強化剤及び顔料などを混合分散させた成形材料を圧縮成形法によって大理石調模様を有する成形品を製造する方法は知られている。しかし、この方法では金型内で成形材料が押し流されるため大理石調模様となるべき着色部分が狭く広がったり、広がりがすぎて潰れたり、ばやけたりして、顔料本来の色調が得られないばかりでなく一定の図柄模様が出来ないという欠点があった。それ故、大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法として、圧縮成形法は広く用いられず、非能率的な注型法やコルゲート法が一般に用いられて来た。

近年、液状架橋剤で潤滑状態にした原料をチップドストランド状繊維に含浸させて成形した着色繊維状物を、この着色繊維状物とは異なる色調の不飽和ポリエステル樹脂組成物に分散させ、得られた成形材料を圧縮成形して異色模様を有する成形品を得る方法が提案されている（特開昭59-129213号参照）。しかしながら、この方法によって得られる成形品は、図柄模様が立体感（深み）に乏しく、しかも鮮明で無く、にじみが見られ、且つ着色繊維の部分的なかたまり（ブロッキング）も見られ、美観上好ましくないなどの問題点を残している。

（発明が解決しようとする問題点）

本発明者らは、前記情勢に鑑み、圧縮成形法によって大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品を製造する方法において、鮮明にして且つ立体感の有る図柄模様があり然もブロッキングのない大理石調模様を得るべく、種々研究した結果、本発明の方法によってこれらの問題点が解決できることを見出した。

着色母液は乾燥性に富んでいるので、出来上がった着色繊維はサラリとした状態でブロッキングすることなしに乾燥される。

このように処理された着色繊維は、この着色繊維とは色調の異なる不飽和ポリエステル樹脂組成物中に混合分散される。そして得られた成形材料を金型内に仕込み大理石調模様を有する所望の成形品が得られる。この際この着色繊維は、その周囲に塗布されている着色溶液の中に含まれている熱可塑性ポリマーの粘着的な作用によって、着色繊維同士がブロッキングすることを防ぎ、且つ上記成形品の大粒石調の図柄模様のにじみを防止し、その上、図柄模様を鮮明に浮き出させる効果がある。

着色溶液の組成は、50～93.5重量%好ましくは70～95重量%の有機溶剤にて40～0.5重量%好ましくは30～5重量%の着色顔料を潤滑状態にした遊離着色顔料の60～95重量%好ましくは70～99重量%と、5～50重量%好ましくは20～40重量%の熱可塑性ポリマー

（問題点を解決するための手段）

即ち、本発明の大理石調模様を有する不飽和ポリエステル樹脂成形品の製造法は、

(1) 有機溶剤にて潤滑状態にされた着色顔料と、熱可塑性ポリマーを液状架橋剤に溶解した溶液とを、混合して得られる着色溶液に、繊維状物を含浸、取出し、乾燥して得られる着色繊維を、

(2) 該着色繊維とは色調の異なる不飽和ポリエステル樹脂組成物に、

(3) 混合分散させて得られる成形材料を金型内にて成形することを特徴とするものである。

（作 用）

本発明方法に用いられる着色繊維は、着色顔料を有機溶剤中で潤滑状態にした後、別に用意した熱可塑性ポリマーを液状架橋剤に溶解した溶液と混合して得られる着色溶液に繊維状物を浸漬し、着色溶液を含まれた後、繊維状物を取出し極度乾燥処理を施して作られる。得られる着色溶液は有機溶剤の使用により粘度が低いので、繊維状物の一本一本の周囲を包むように塗布される。しかも、

を95～50重量%好ましくは80～50重量%の液状架橋剤に溶解した溶液の40～5重量%好ましくは30～10重量%とから構成されること好ましい。

本発明において使用される着色顔料は、公知の有機、無機の顔料が使用できるが、なかでも、耐熱性、透明性に優れ、かつ不飽和ポリエステル樹脂の硬化を著しく妨害することのないものが好ましい。好適な無機顔料としては、ベンガラ、酸化チタン、コバルト、紺青、カドミウムなどが挙げられる。有機顔料としては酸性アゾ、不溶性アゾ、銅フタロシアニン、環式高級顔料が挙げられる。染料顔料、特に基汁は、にかわが入っておりにじまないのが最適である。

本発明において使用される有機溶剤は、比較的沸点、粘度のものが好ましい。好適な溶剤としてはアセトン、沸点56.2℃、メタノール沸点64.8℃、ケトン類としてアセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、エーテル類としてテトラヒドロフラン、メチルセ

ルソルブ\*、\*セルソルブ\*、ジエテル\*セルソルブ\*、ジエテル\*カルビトール\*、エステル類として酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、アルコール類としてメタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ハロゲン化合物として塩化メチレン、塩化エチレン、塩化プロピレン、などが代表的である。

本発明において使用される熱可塑性ポリマーとしては、熱可塑性のものであれば良く、特に制限はない。それらの代表例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、塩化ビニル、酢酸ビニル、ラウリルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸、メタクリル酸、セルロースアセテートブチレート、セルロースアセテートプロピオネート、などから得られる重合体または共重合体ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリエステル、ポリスチレン、ポリブタジエン、NBR、SBR、クロロブレンゴム

などが挙げられる。

本発明で使用される液状架橋剤としては、メチルメタクリレート、ジアリルフタレート、メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アルファクロルスチレン、スチレンなどが好適である。

本発明で使用される繊維状物は、ポリエステル、ポリアミド、ポリアルキレンなどの合成繊維、麻、木綿などの天然繊維、炭素繊維、ガラス繊維などの無機繊維が好ましい。その中で、ガラス繊維が特に好ましい。

ガラス繊維は、原料ガラスとして、 $\text{Na}_2\text{O}$ や $\text{K}_2\text{O}$ のアルカリ分を含まない無アルカリガラスが好ましく、主としてチップドストランドが用いられ、長さは0.1～100mmである。ガラス繊維の直径は0.01～50μmが好適である。耐アルカリガラス繊維も特別に用いることもできる。

着色繊維は、前記着色液に繊維状物を常法に従って浸漬、取出し、乾燥して得られる。浸漬条件としては0～40℃で5～30分、乾燥条件としては20℃～80℃で20～60分で実施され

る。

本発明において使用される不飽和ポリエステル樹脂組成物は、不飽和ポリエステル、液状架橋剤、ガラス繊維及び光増剤、増粘剤からなる。

成形品の大理石模様を立体的（深み）に富むものにするためには、成形品に透明性を与えなければならない。そのためには液状架橋剤の量をできるだけ少くして成形時に発生する発泡を抑える必要があり、又透明性を阻害する増粘剤の添加も取止める必要がある。しかし増粘剤を添加しなければ、材料の粘りがなくなり、金型内での樹脂の速度な流動性が得られなくなるので、これを補うために熱可塑性ポリマーを出来る限り多く加える必要がある。この熱可塑性ポリマーは既に公知となつている低吸収剤としても有効に作用することは、いうまでもない。

このような透明性のよい不飽和ポリエステル樹脂組成物中に色調の異なる前記着色繊維を混合分散させて得られた成形材料を金型内に仕込み成形された成形品は、透明性のよい不飽和ポリエステル

樹脂組成物によりなる素地に着色繊維により創出された大理石模様様が立体感のある深みの中に現れ、着色繊維が覆りなす区柄模様の鮮明さと相まって実に美しく映えるのである。

不飽和ポリエステル樹脂組成物の組成としては、50～80重量%の不飽和ポリエステルを50～20重量%の液状架橋剤に溶解した不飽和ポリエステル樹脂の10～20重量%、熱可塑性ポリマーの5～10重量%、ガラス繊維の5～20重量%及び光増剤の50～80重量%からなることが好ましい。

本発明で用いられる不飽和ポリエステルとしては、酸と多価酸を併用または併用することなく、不飽和多価酸と多価アルコールとを反応させて得られるものであり、通常は液状架橋剤に溶解された不飽和ポリエステル樹脂の形態で市販されている。

不飽和ポリエステル樹脂組成物中に配合される液状架橋剤、熱可塑性ポリマー及びガラス繊維としては、前記した繊維のものが挙げられる。

本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物は、特に透明性を重視する場合、透明性の良好なガラス粉末及び水酸化アルミニウムを充填剤として使用することが普通である。勿論、他の充填剤を使用することもできる。それら充填剤の例として、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸バリウム、硫酸カルシウム、アルミナ、クレー、カオリン、タルク、けいそう土、シリカゲル、マイカ粉末、アスベスト、ロックウール、が挙げられる。

さらに、本発明の不飽和ポリエステル樹脂組成物には、少量の硬化剤、安定剤、離型剤、顔料などを配合することができる。

硬化剤としては、有機過酸化化合物が用いられるが本発明では80℃近辺以上の中温硬化性硬化剤が好ましく用いられる。それらの代表例としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシド、*tert*-ブチルハイドロパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、*tert*-ブチルタリルパーオキシド、

ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジヘキサノール、*tert*-ブチルパーオキシセテート、*tert*-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノート、*tert*-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジヘキサンなどが挙げられる。

安定剤としては、キノン類として

ベンゾキノリン、ナフトキノリン、フェナンスラキノリン、パラ-キシロキノリン、パラトルキノリン、2,5-ジフェニル-p-ベンゾキノリン、2,5-ジアセトキシ-p-ベンゾキノリン、2,5-ジカプロキシ-p-ベンゾキノリン、ハイドロキノリン類としてハイドロキノリン、*tert*-*tert*-ブチルカタコール、2,5-ジ-*tert*-ブチルハイドロキノリン、モノ-*tert*-ブチルハイドロキノリン、フェノール類としてジ-*tert*-ブチルパラタレゾール、ハイドロキノリンモノメチルエーテル、有酸素らびに無酸素の銅塩、ナフチン酸銅、アミジン類としてアセトアミジンアセテート、アセトアミジンフェノール、ヒドラジン塩類としてフェニルヒドラジン塩酸塩、ヒドラジン塩酸塩、第4級アンモニウム塩としてトリメチ

ルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルトリジニウムクロライドなどが挙げられる。

離型剤としては、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸、ステアリン酸カルシウム、カルナバワックスなどが挙げられる。

顔料としては、有機着色顔料と同じものが使用できるが、その場合必ず黄色のものを避けなければならない。

本発明の大理石模様の有する不飽和ポリエステル樹脂成形品は、有機着色顔料を、着色繊維とは色調の異なる不飽和ポリエステル樹脂組成物に、常法に従って、混合分散させて得られる成形材料を、金型内に成形することによって得られる。

#### (実施例)

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

#### 実施例1

着色溶液の組成は以下に示すが、この着色溶液中にガラス繊維（長さ2.5mm）を一旦撹拌し2.5

分間着色溶液にガラス繊維を含まれたもの、ガラス繊維をとりだし、70℃の乾燥機にて低温乾燥し、着色ガラス繊維を作った。このガラス繊維はその周囲が熱可塑性ポリマーによって塗布された状態でブロックングすることなしにサラリとした状態で乾燥されていた。

#### 着色溶液の組成

	重量%	重量%
茶色顔料	2.5	7.0
アセトン	7.5	
高圧法ポリエチレン	.	3.0
スチレンモノマー	6.0	

このようにして、処理された着色ガラス繊維をこれとは色調の異なる下記組成の不飽和ポリエステル樹脂（以下、U、P、Eという）組成物中にニードルにて混合分散させた。

#### U、P、E組成物

	重量%
U、P、E	2.0
スチレンモノマー	2.0

炭酸カルシウム	4.5
ガラス繊維	1.2
長さ10mm	
ジクミルパーオキシド	1
ステアリン酸亜鉛	0.5
白色顔料	1
水酸化マグネシウム	0.5

そして得られた成形材料を金型内に仕込み大理石調模様を有する成型品を得た。出来上がった製品は図柄模様の着色ガラス繊維がブロッキングすることなく、図柄模様がぼやけたりすることなく、鮮明で美しく、そして強度等の品質も充分満足できるものであった。

#### 実施例2

下記着色溶液中にガラス繊維（長さ25mm）を一旦浸漬し30分間着色溶液にガラス繊維を浸漬したのち、ガラス繊維をとり出し、60℃の乾燥機にて低温乾燥し、着色ガラス繊維を作った。

p-ベンゾキノロン	1
ステアリン酸亜鉛	0.5
白色顔料	0.5

上記着色ガラス繊維をこのU、PE組成物中にエーダーにて混合分散させて、得られた成型材料を金型内に仕込み成形された製品は、気泡がなく透明性のよいU、PE組成物よりなる素地に着色ガラス繊維により創出された大理石調模様が立体的にある深みの中に現出され、着色ガラス繊維が覆りなす図柄模様の鮮明さと相俟って更に美しく映えるものであった。

そして強度等その他の品質も充分満足できるものである。

#### 比較例1

着色溶液の組成を以下に示すが、特に本発明の特徴である溶剤と熱可塑性樹脂ポリマーを使用を取止めてある。

#### 着色溶液の組成

茶色顔料	5.5%
スチレンモノマー	3.5%

#### 着色溶液の組成

	重量%	重量%
黒色顔料	2.5	7.0
アセトン	7.5	
高圧法ポリエチレン	4.2	3.0
スチレンモノマー	5.8	

一方、U、PE組成物として、下記組成になるように、U、PEをスチレンモノマーに溶解した液状樹脂に熱可塑性ポリマーとガラス繊維を加えそれに特に増粘剤を含まない添加剤を加え混合した。

#### U、PE組成物の組成

	重量%	重量%
U、PE	5.0	1.8
スチレンモノマー	4.0	
ポリスチレン		8
水酸化アルミ		6.0
ガラス繊維		1.1
ジクミルパーオキシド		1

この着色溶液にガラス繊維（長さ25mm）を浸漬し25分間浸漬したのちとりだし70℃の乾燥機にて低温乾燥した。このガラス繊維はところどころがブロッキングした状態になっていた。この着色ガラス繊維をこれとは色調の異なる次に示す組成をもつU、PE組成物中にエーダーにて混合分散させた。このU、PE組成物は、透明性を特に重視しなくしたために液状架橋剤を実施例1より多く加え、増粘剤も新たに加え、熱可塑性ポリマーも増粘剤として加えるにとどめた。

#### U、PE組成物の組成

	重量%	重量%
U、PE	5.0	1.9
スチレンモノマー	4.0	
ポリスチレン		3
炭酸カルシウム		6.0
ガラス繊維		1.5
ジクミルパーオキシド		1
p-ベンゾイルキノロン		0.5

ステアリン酸亜鉛	0.5
白色顔料	0.5
水酸化マグネシウム	0.5

上記のようにU、PB組成物中に着色ガラス繊維を混合分散させて得られた成形材料を金型内に仕込み成形された製品は、大理石模様様が立体感（深み）に乏しく、しかも鮮明でなく、ぼやけたり、にじみがみられ着色繊維の部分的なブロッキングもみられ美観上好ましいものではなかった。  
〔発明の効果〕

本発明方法によって、今まで実現困難とされていた、U、PB組成物を用いたBMC法により、立体感のある鮮明な大理石模様を有する成形品を安定に製造できるようになった。

特許出願人 昭和高分子株式会社

代理人 弁理士 菊地 精一